

PÔVODNÉ OZNÁMENIA

Chromatografické oddeľovanie $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ a $^{131}\text{JO}_4^-$

M. ZADUBAN, M. BRUTOVSKÝ, J. BAŇAS

*Rádiobiologické oddelenie Ústavu experimentálnej biológie Slovenskej akadémie vied,
Košice*

Opisuje sa oddeľovanie jodidu, jodičnanu a jodistanu za použitia ^{131}J na chemicky upravenom i neupravenom papieri. Na oddeľovanie sa použili „beznosičové“ množstvá jódu v jednotlivých oxidačných stupňoch.

Oddeľovanie $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ a $^{131}\text{JO}_4^-$ je potrebné robiť pre rozličné účely. Z hygienického hľadiska je v niektorých prípadoch nevyhnutné uskutočniť analýzu na prítomnosť jednotlivých oxidačných stupňov jódu pre zvolenie vhodnej metodiky na stanovenie ^{131}J , pretože podľa J. Z. Hollanda a R. W. Perkinsa [1, 2] je ^{131}J v biosfére prítomný najmä ako jodid, jodičnan a jodistan. Požiadavka na oddeľovanie oxidačných stupňov jódu sa uplatňuje aj pri kontrole čistoty látok, obsahujúcich ^{131}J v rozličnej forme.

Oddeľovanie jodidu, jodičnanu a jodistanu za použitia rozličných mobilných fáz opisujú napríklad E. Lederer [3], A. Halpern [4], I. M. Hais a K. Macek [5], I. I. M. Elbeih a M. A. W. Abou Elmaga [6]. N. Cvjetičanin a V. Jovanovič [7] pri sledovaní čistoty ^{131}J chromatograficky oddeľovali jodid, arzén(III) a telúr(VI). Na chemicky upravenom papieri oddeľovali $^{32}\text{PO}_4^{3-}$, $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, $^{36}\text{Cl}^-$ a kationy ^{90}Y , ^{90}Sr a ^{137}Cs H. H. Stamm a H. I. Schroeder [8]. Hodnoty R_F a doby vyvíjania pre rozličné mobilné fázy použité viacerými autormi na oddeľovanie $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ a $^{131}\text{JO}_4^-$ sú uvedené v prehľadnom referáte M. Zadubana [9].

Experimentálna časť

Použil sa papier Whatman 2, z ktorého sa vyrezali plochy 16×26 cm a 10×20 cm. Vyvíjalo sa pri laboratórnej teplote $18-21$ °C v sklenených nádobách so zabruseným vekom. Použitá chemikálie boli p. a.

Mobilná fáza

1. *n*-Butylalkohol—ľadová kyselina octová—voda (4 : 1 : 1); 2. *n*-butylalkohol—ľadová kyselina octová—koncentrovaný amoniak (4 : 1 : 1); 3. *n*-butylalkohol—acetón—voda (5 : 5 : 1); 4. 96 % etylalkohol—voda—koncentrovaný amoniak (6 : 2 : 7); 5. metylalkohol—voda (9 : 1); 6. *n*-butylalkohol—etylalkohol—voda (2 : 1 : 1); 7. *n*-butylalkohol nasýtený koncentrovaným amoniakom; 8. izopropylalkohol—koncentrovaná HCl—voda (65 : 6 : 29); 9. 1 M-NaHCO₃; 10. 1 M-NaOH; 11. 0,01 M-NaOH; 12. voda, 13. 0,01 M-HCl.

Ak sa použila neaktívna zmes jodid—jodičnan—jodistan (so stabilným ^{127}J), škrvny sa odkrývali podľa [4]. Pri oddelovaní zmesi za použitia ^{131}J sa detegovalo na β zložku žiarenia pomocou GMT 30/30 AB a vyhodnocovalo sa na laboratórnej súprave NZQ 612. Prúžok chromatogramu sa posúval pod olovenou clonou so štrbinou o šírke 1,5 mm, nad ktorou bol detektor. Poloha škrvny pri grafickom znázornení závislosti početnosti impulzov od posunu sa prejavila píkom. V niektorých prípadoch (najmä pri nízkych aktivitách) sa škrvná odskryla autorádiograficky pomocou röntgenového filmu za použitia röntgenovej kazety so zosilňovacou fóliou. Na pokusy sa upotrebili papiere chemicky upravené i neupravené.

Úprava hydroxidom železitým

Prúžky papiera Whatman 2 sme napojili ca 20 % roztokom síranu železitého. Po vysušení na vzduchu sme ich ponorili do koncentrovaného roztoku hydroxidu amónneho a sušili na vzduchu až do straty zápachu po amoniaku.

Úprava síranom bárnatým

Použil sa 20 % roztok chloridu bárnateho, v ktorom sa prúžky papiera prepierali. Po vysušení sa ponorili do 10 % roztoku síranu sodného a prepierali sa v destilovanej vode do negatívnej reakcie na Ba^{2+} a SO_4^{2-} .

Úprava kvapalným anexom

Ako kvapalnú anex slúžil PC-Amin KM sek. (výrobok VEB Farbenfabrik — Wolfen, NDR), z ktorého sme pripravili 5 % obj. roztok v chloride uhličitom. Chromatografický papier sme v roztoku anexu niekoľkokrát prepierali a vysušili pri laboratórnej teplote.

V modelovom pokuse použité $^{131}\text{JO}_3^-$ a $^{131}\text{JO}_4^-$ sme pripravili z $^{131}\text{J}^-$ nasledujúcim spôsobom: oxidáciu jodidu na jodičnan sme uskutočnili za použitia 2 ml 0,005 N-KMnO₄, 1 ml 2,5 N-NaOH a $^{131}\text{J}^-$ bez nosiča o špecifickej aktivite 3,52 $\mu\text{C}/\text{ml}$ za zahrievania. Vzniknutý jodičnan sme na jodistan oxidovali z časti pôvodnej vzorky obsahujúcej $^{131}\text{JO}_3^-$ pridaním 1 ml roztoku brómovej vody za povarenia.

Výsledky a diskusia

Účelom orientačne vykonaných pokusov s uvedenými mobilnými fázami bolo stanovenie faktora R_F a doby vyvíjania. Použil sa neaktívny jodid, jodičnan a jodistan jednotlivo i v zmesi. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Pre ďalšie pokusy sme vybrali mobilné fázy 4, 5, 6, 8, 9 a 10 a na oddelenie zmesi sme použili chemicky neupravený i upravený papier Whatman 2. V tab. 2 uvádzame doby vyvíjania pre chemicky upravený papier.

Z celkového počtu mobilných fáz sme vybrali mobilnú fázu 4 v zložení etylalkohol—voda—koncentrovaný NH_4OH v pomere 6 : 2 : 7. Na obr. 1 až 3 je znázornené rozdeľovanie zmesi jodidu, jodičnanu a jodistanu v niektorých mobilných fázach. Z hľadiska použitej stacionárnej fázy sa najlepšie osvedčil papier Whatman 2, chemicky upravený hydroxidom železitým, na ktorom

Tabuľka 1

Hodnoty R_F a doby vyvíjania pre chemicky neupravený papier Whatman 2

Mobilná fáza	Doba vyvíjania v hod.	$R_F J^-$	$R_F JO_3^-$	$R_F JO_4^-$
1	7	0,232	0,05	0,06
2	10 1/2	0,33	0,107	0,074
3	3 1/2	0,274	0,00	0,00
4	7	0,81	0,58	0,00
5	3	0,61	0,00	0,00
6	6	0,42	0,143	0,14
7	6 1/2	0,24	0,00	0,00
8	11	0,97	0,36	0,00
9	3	0,833	0,83	0,8
10	2	0,95	0,93	0,89

Tabuľka 2

Doby vyvíjania na upravenom papieri Whatman 2

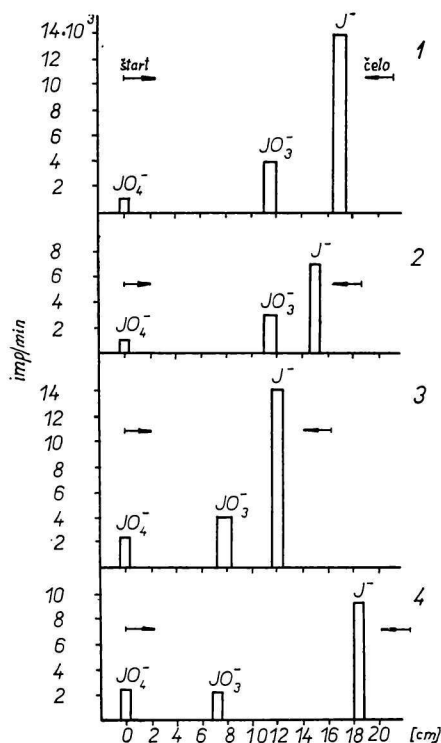
Mobilná fáza	Doba vyvíjania v hod.	Anex	BaSO ₄	Fe(OH) ₃
4	Tečenie chromatogramu ukončené vo vzdialenosti 4 cm od okraja	7,5	10	9
5		10,5	3	3
6		10,0	7,5	7,5
8		9,0	10	10
10		2,5	3	3
11		3	3	3
12		2,5	3	3

vo všetkých štyroch mobilných fázach je možné urobiť reprodukovateľné a spoľahlivé oddelenie. Whatmanov papier upravený anexom je použiteľný v mobilnej fáze 4 a 12.

Oddeľovanie na papieri upravenom síranom bárnatým je výrazné v mobilnej fáze 4. Pri vyvíjaní v 0,01 M-NaOH nedochádza k výraznému oddeleniu jodičnanu a jodistanu. Za použitia vody ako mobilnej fázy spolu postupujú jodičnan a jodistan.

Papier upravený hydroxidom železitým sme použili predovšetkým na doplnenie údajov H. H. Stamma a H. I. Schroedera [8] o možnosť oddeľovania jodičnanu i jodistanu. Uvedení autori oddeľovali fosforečnan, síran, chlorid a jodid pomocou príslušných rádionuklidov.

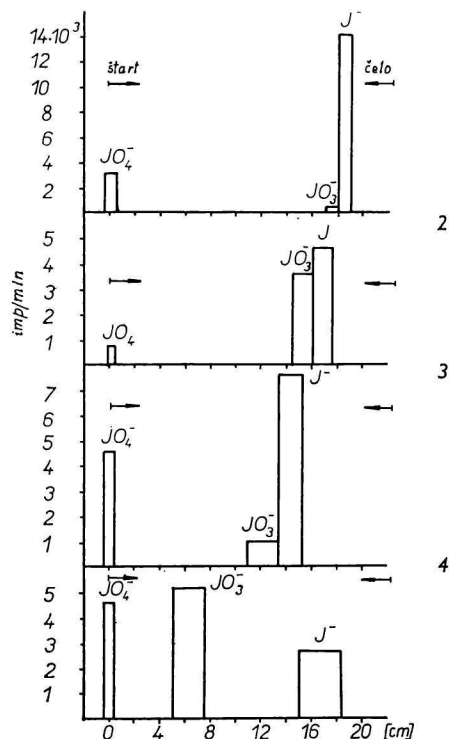
Pri práci s malými aktivitami je výhodnejšie použiť papier upravený kvaľným anexom, prípadne neupravený, pretože pri papieri upravenom hydroxidom železitým alebo síranom bárnatým dochádza k samoabsorpcii žiarenia (najmä nízkoenergetického) s ohľadom na značnú plošnú váhu papiera. Rá-



Obr. 2. Použitá mobilná fáza:
0,01 M-NaOH.

1. neupravený $R_F J^- = 0,858$,
 $R_F JO_3^- = 0,736$, $R_F JO_4^- = 0,00$;
2. upravený anexom $R_F J^- = 0,852$,
 $R_F JO_3^- = 0,745$, $R_F JO_4^- = 0,00$;
3. upravený síranom bárnatým
 $R_F J^- = 0,665$, $R_F JO_3^- = 0,493$,
 $R_F JO_4^- = 0,00$;
4. upravený hydroxidom železitým $R_F J^- = 0,755$,
 $R_F JO_3^- = 0,283$, $R_F JO_4^- = 0,00$.

- Obr. 1. Použitá mobilná fáza:
96 % etylalkohol—voda—koncentrovaný NH_4OH (6 : 2 : 7).
1. neupravený $R_F J^- = 0,834$,
 $R_F JO_3^- = 0,547$, $R_F JO_4^- = 0,00$;
 2. upravený anexom $R_F J^- = 0,824$,
 $R_F JO_3^- = 0,618$, $R_F JO_4^- = 0,00$;
 3. upravený síranom bárnatým
 $R_F J^- = 0,658$, $R_F JO_3^- = 0,419$,
 $R_F JO_4^- = 0,00$;
 4. upravený hydroxidom železitým $R_F J^- = 0,834$,
 $R_F JO_3^- = 0,296$, $R_F JO_4^- = 0,00$.



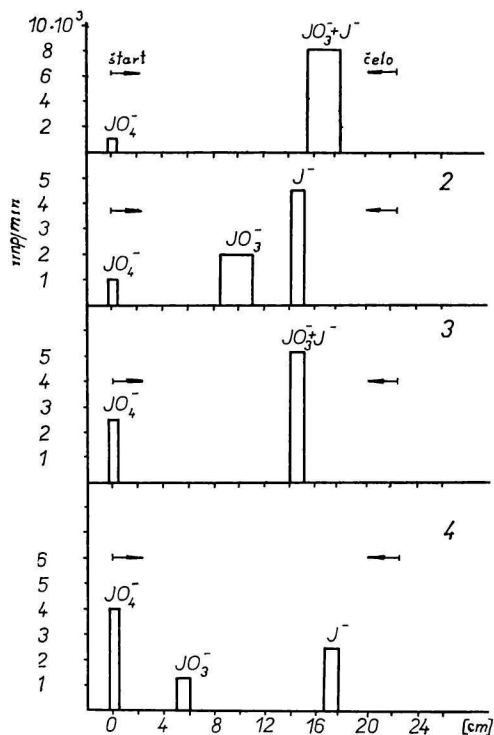
Obr. 3. Použitá mobilná fáza:
destilovaná voda.

1. neupravený $R_F J^- =$
 $= R_F JO_3^- = 0,833, R_F JO_4^- = 0,00;$

2. upravený anexom $R_F J^- = 0,718,$
 $R_F JO_3^- = 0,436; R_F JO_4^- = 0,00;$

3. upravený síranom bárnatým $R_F J^- =$
 $= 0,675, R_F JO_3^- = 0,675, R_F JO_4^- = 0,00;$

4. upravený hydroxidom železitým $R_F J^- =$
 $= 0,714, R_F JO_3^- = 0,184, R_F JO_4^- = 0,00.$



diometricky možno stanoviť rádioaktivitu rádove $5 \cdot 10^{-9}$ c za použitia okienkového GM detektora 30/30 AB (výrobok TESLA, Přemyslení). Nižšia aktivita vyžaduje meranie dvoma okienkovými detektormi umiestenými oproti sebe, prípadne zhotovenie autorádiogramu, pričom pri šesťdňovej expozícii je možné odкрыť škvrnu o aktivite ca $5 \cdot 10^{-10}$ c.

Pri práci so $^{131}J^-$ sa neodporúča nechávať chromatogram po rozdelení dlhšie stáť, pretože podľa údajov L. I. Anghilleriho [10] dochádza k úbytku aktivity z papiera, ktorý je rôzny v závislosti od použitej mobilnej fázy a od množstva nanoseného jodidu. Najväčší úbytok je pri systémoch obsahujúcich HCl alebo stopové množstvo jodidu (kyselina askorbová pôsobí stabilizačne).

Nami modifikované chromatografické metódy na oddeľovanie jodidu, jodičnanu a jodistanu možno použiť na ich stanovenie v zložkách životného prostredia, na kontrolu čistoty $^{131}J^-$ a pri kontrole jódovaných zlúčenín označených so ^{131}J .

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ И $^{131}\text{JO}_4^-$

М. Задубан, М. Брутовски, Ю. Баняс

Радиобиологический отдел Института экспериментальной биологии Словацкой академии наук, Кошице

Осуществилось разделение $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ и $^{131}\text{JO}_4^-$ в различных подвижных фазах на химически необработанной и химически обработанной бумаге Ватман 2 с помощью $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaSO_4 и жидким анионитом PC-Амин КМ сек. Самое отчетливое разделение достиглось на обработанной бумаге с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в подвижных фазах: этиловый спирт—вода—конц. аммиак, 0,01 м- NaOH и дистиллированная вода.

Preložil M. Fedoroňko

CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ UND $^{131}\text{JO}_4^-$

M. Zaduban, M. Brutovský, J. Baňas

Radiobiologische Abteilung des Instituts für experimentelle Biologie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Košice

Es wurde die Trennung von $^{131}\text{J}^-$, $^{131}\text{JO}_3^-$ und $^{131}\text{JO}_4^-$ in verschiedenen mobilen Phasen durchgeführt, u. zw. auf nicht vorbehandeltem sowie auch auf mittels $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BaSO_4 und eines flüssigen Anionenaustauschers (Anex PC-Amin KM sek.) vorbehandeltem Whatman-Papier Nr. 1. Die markanteste Trennung wurde auf dem durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vorbehandelten Papier und in folgenden mobilen Phasen erreicht: Äthylalkohol—Wasser—konz. Ammoniak, 0,01 м- NaOH und destilliertes Wasser.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Holland J. Z. v knihe: *Biology of Radioiodine*, 15. Pergamon Press, Oxford 1964.
2. Perkins R. W. v knihe: *Biology of Radioiodine*, 33. Pergamon Press, Oxford 1964.
3. Lederer E., Lederer M., *Chromatography*, 515. Elsevier, Amsterdam 1957.
4. Halpern A., *Nukleonika* **6**, 107 (1961).
5. Hais I. M., Macek K. a spol., *Papírová chromatografie*, 724. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
6. Elbeih I. I. M., Abou Elmaga M. A. W., *Anal. Chim. Acta* **1**, 30 (1960).
7. Cvjetičanin N., Jovanović V., *Bull. Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences* **13**, 43 (1962).
8. Stamm H. H., Schroeder H. I., *J. Chromatography* **10**, 392 (1963).
9. Zaduban M., *Radioisotopy* (Bull. ÚVVR, Praha) **5**, 401 (1964).
10. Anghilleri L. I., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes* **14**, 427 (1963).

Do redakcie došlo 28. 9. 1964

V revidovanej podobe 26. 8. 1965

Adresa autorov:

Inž. Milan Zaduban, inž. Milan Brutovský, inž. Július Baňas, Rádiobiologické oddelenie Ústavu experimentálnej biológie SAV, Košice, Kuzmányho 12.